

# 甲壳质、壳聚糖在农业上的应用

黄丽萍 刘宗明

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

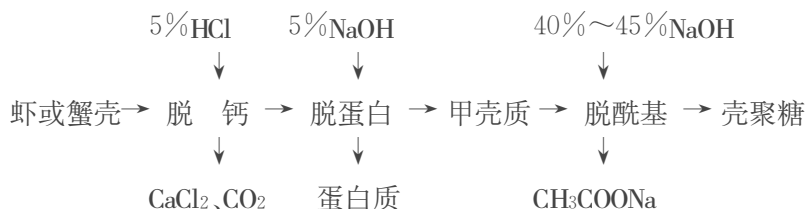
**提 要** 综述了甲壳质、壳聚糖作为种子被膜剂、肥料、土壤改良剂、农药、食物保鲜剂及饲料、饵料添加剂等在农业方面的应用。

**关键词** 甲壳质;壳聚糖;农业;应用

甲壳质是一种天然多糖类高分子化合物,在自然界中分布甚广,存在于虾、蟹等甲壳动物的外壳,蟑螂、蚕(蛹)等昆虫的表皮,以及蘑菇等菌类的细胞壁中。作为天然多糖,甲壳质在地球上的蕴藏量仅次于纤维素。据推算,自然界的生物每年能生产1 000亿t甲壳质,其中能被现代化工业利用的可达200万t。

## 1 甲壳质、壳聚糖的制取

甲壳质是和碳酸钙等无机盐、蛋白质结合在一起,存在于动物甲壳质中的,在虾壳中约含20%~25%,在蟹壳中含17%~18%。将虾或蟹壳在常温下用稀盐酸脱钙,再用热的稀碱除去蛋白质,剩下的不溶物就是甲壳质。将甲壳质用浓碱加热处理,脱去乙酰基就得到壳聚糖。由虾、蟹壳制取甲壳质、壳聚糖的简要流程如下:



## 2 甲壳质、壳聚糖的安全性

甲壳质、壳聚糖均属天然高分子化合物,无毒无味,可被生物降解。甲壳质对动物经口投入的亚急性毒性实验表明,LD<sub>50</sub>为16 g/kg鼠体重。以壳聚糖对ICP系小鼠按每日18 g/kg鼠体重进行连续19 d经口投入的亚急性毒性实验,未发现异常现象。可以认为壳聚糖与蔗糖、食盐一样,对人和动物是无害的。在国内外已有用甲壳质、壳聚糖制成的保健食品、化妆品、医药等作为商品出售。

## 3 甲壳质、壳聚糖在农业中的应用

### 3.1 种子被膜剂

Gotthardt 认为,甲壳质、壳聚糖能显著提高小麦悬浮培养液中过氧化酶的活性。壳聚糖还能够诱发植物细胞和组织中的内式- $\beta$ -葡聚糖酶及内式壳聚糖水解酶的活性,并能促进 RNA 的从头合成及苯丙氨酸氨解酶的合成,而后者是与含有植物防御素的酚类物质及木质素的形成有关。

用低分子量壳聚糖被覆的大豆,其壳聚糖酶、甲壳质酶活性在发芽第 6 d 达到高峰,与未被覆大豆的甲壳质酶、壳聚糖酶相比,活性分别提高了 1.2 倍和 1.7 倍。壳聚糖在诱发植物细胞和组织中壳聚糖酶、甲壳质酶的同时,还能阻止植物病原菌的繁殖,提高产量。小麦种子经过壳聚糖被膜(60~1 000  $\mu\text{g/g}$  种子),产量可比未处理的提高 10%~30%。国外已有多数由壳聚糖制成的种子被膜剂出售,其商品名有“YEA”(Yield enhancing agent,产量增进剂)和“生物耐克菌”等。

## 3.2 肥料和土壤改良剂

### 3.2.1 蟹壳肥料

已经证明,蝴蝶等昆虫停歇在植物叶片上,昆虫表皮中的甲壳质与植物接触,能够提高植物的抗病能力和生长能力。近年来,由于大量施用农药,使有益的昆虫和细菌减少,也使得由昆虫残骸还给自然界而进入土壤的甲壳质来源减少。因此,植物叶部和根部接触甲壳质的机会也随之减少,引起自然界中甲壳质循环发生紊乱,其结果使得土壤菌落明显混乱,农业连作受到障碍,病原菌增多,自然环境恶化。

向土壤中施加蟹壳,就是人工改善这种自然界中甲壳质循环紊乱的一种尝试。当今日本市场上出现以“蟹石灰”、“库拉布有机”为商品名的蟹壳肥料。蟹壳肥料在通过甲壳质改善土壤菌落和提高植物活性的同时,所含的碳酸钙还有改善酸性土壤的效果。

### 3.2.2 甲壳质土壤改良剂

将甲壳质从动物甲壳中分离出来,再施加到土壤中,可更有效地起到抑制土壤中病原菌繁殖的作用,促进作物生长。为使甲壳质更好地分散在土壤中,可用卤化锂、二甲基乙酰胺和水等混合溶剂,使甲壳质溶解其中配制成溶液,再用锯末等载体吸收,干燥后施加到土壤中。

### 3.2.3 壳聚糖土壤改良剂

将壳聚糖制成胶体溶液、颗粒剂或粉剂,施加到土壤中,也能起到阻止霉菌繁殖、促进作物生长的作用。例如,将 10 份壳聚糖和 44 份浓盐酸加至 824 份水中,然后加入 122 份 20% 氢氧化钾溶液,就制成胶体的壳聚糖土壤改良剂,也可添加硝酸钠、尿素等肥料。使用时将上述液体用水稀释 40 倍(壳聚糖浓度为 25  $\text{mg/L}$ ),按 6  $\text{kg}/100\text{m}^2$  的用量施加到土壤中。在经过这样改良的土壤中种植小麦,其产量可比未经改造的土壤提高 29%。这种土壤改良剂既可用于旱田,也可用于水田,特别适合在塑料大棚中使用。

另一种是以聚乙烯醇为主要成分,添加壳聚糖、鞣酸或氨基酸等配合制成的土壤改良剂,也可调制成液体或颗粒的形式使用。例如,用 6.66 份聚乙烯醇、0.11 份壳聚糖、0.019 份鞣酸和 93.22 份的水调制的液体土壤改良剂,施加到粘土中,可大大提高作物的产量。

### 3.2.4 液体肥料

波兰有文章报道,以壳聚糖为基本成分,配以化肥、微量元素等营养成分及防腐剂,可制成用于无土栽培的叶面液体肥料。这种液体肥料是将壳聚糖(分子量 250 000~502 000,脱酰基度 60%~65%)的醋酸或乳酸溶液,与作为防腐剂的苯甲酸钠中和,再加入 0.5% 含有铁、锌、锰、铜、钼等微量元素的溶液,以及磷酸氢二钠、尿素、硝酸镁、氢氧化钙、硝酸钠等肥

料成分进行混合,调制成较稳定的胶体溶液来使用,效果更好。

### 3.3 农药

#### 3.3.1 植物病原菌生长抑制剂

Lee 等人认为,在植物病原菌与寄生植物之间,壳聚糖对植物病原菌的孢子发芽和生长有阻碍作用,并对病原菌感染的防护机能具有诱导作用。Shin 等人<sup>25</sup>在 25℃ 的温度中,分别以 0.1%~1% 的壳聚糖溶液浸泡棉花组织细胞。结果表明,随着壳聚糖浓度、脱酰基度的增加,其抑菌作用增强,1% 的壳聚糖能阻抑 90% 的病原菌生长;0.02% 的壳聚糖对大肠菌的增殖也有阻碍作用。

#### 3.3.2 植物或园艺作物的抗病虫、病原菌的赋活剂

植物体内不含甲壳质、壳聚糖的成分,但却具有甲壳质酶、壳聚糖酶。这些酶能与植物病原菌或害虫外皮的甲壳质反应,并阻止其侵入植物组织内,从而增强了植物自身对敌害的防御能力。Hirano 等人对去皮的树组织附上一层甲壳质膜后,这些植物组织中的甲壳质酶活性比没有覆盖甲壳质薄膜的去皮树组织提高 4 倍,并且这层甲壳质膜在 4~24 周内被树组织降解、吸收,并且加快了树组织的伤口愈合。

#### 3.3.3 杀线虫剂

线虫是一种肉眼看不见的、却能给水果、蔬菜和有核作物造成很大危害的农业害虫。将壳聚糖与适当的载体物质混合,可制成一种对防治线虫非常有效的天然物农药。它不溶于水,不会对地下水造成污染。它的杀虫作用与化学制剂不同,不是直接杀死害虫,而是促使土壤中微生物产生一种能杀死线虫及其虫卵的酶,从而达到灭虫的目的。这种杀线虫剂在美国已开始使用,其商品名是 Clando San,主要用于苗圃及园艺作物,如草莓等。

### 3.4 饲料、饵料添加剂

#### 3.4.1 乳清鸡饲料添加剂

作为干酪生产的副产物,乳清含有丰富的营养成分,但鸡对其消化不好,常导致腹泻。在 20% 乳清配合饲料中加入 2% 微晶甲壳质,则可改善鸡对乳清成分的吸收,46 d 后鸡体重比对照组提高 32%。

#### 3.4.2 反刍动物的包膜饲料添加剂

蛋氨酸、赖氨酸作为补充动物体内氨基酸平衡的饲料添加剂,在牛、羊等反刍动物的第四胃和肠中被吸收才能较好地发挥其生物活性。用壳聚糖等包膜的蛋氨酸、赖氨酸饲料添加剂,则能选择性地反刍动物第四胃和肠中释放出活性物质。例如,将 1 800 g 蛋氨酸、200 g 碳酸钙与 0.7 g 甲基纤维素和 20 g 水溶液混合,制成 12~20 目的颗粒,再进行 3 次包膜,第一层用 3.3 份壳聚糖和 0.55 份硬化菜籽油;第二层用 3.7 份蛋氨酸和 0.7 份壳聚糖;第三层用 4.2 份蛋氨酸和 0.2 份壳聚糖的混合液进行包膜。将这样制得的饲料添加剂用人工胃液进行试验的结果表明,在第一胃释放出 1.5% 蛋氨酸,在第四胃中释放出 43.2% 的蛋氨酸。

#### 3.4.3 稀土壳聚糖饵料粘合剂

壳聚糖不溶于水,具有较强的粘结能力,也是虾、蟹等生长的养分。陈子涛等用稀土元素和低分子量壳聚糖配位合成一种粘合剂,用于粘合虾饵料。实验证明,这种粘合剂能在饵料表面形成一层保护膜,延长水化时间,保护饵料成分,防止霉变,不污染水质,便于管理。饵料中的微量元素缓慢释放时,又可促进藻类生长,间接扩大对虾饵料来源。用含 3 mg/kg 稀土离子和 0.5% 壳聚糖粘合的饵料喂养对虾,配方中降低 15% 鲜小杂鱼的用量,降低了成

本,提高了对虾的产量。

稀土壳聚糖饵料粘合剂的合成方法:将壳聚糖用稀醋酸和甲壳质酶溶液处理,使其部分降解,再用卤化稀土、磷酸氢二钠中和,加入粘度调节剂制得。

### 3.5 食物保鲜剂、食品防腐剂

#### 3.5.1 海鲜保鲜剂

目前,保护海鲜的办法主要有冷冻、冷藏和盐渍法等,但冷冻、冷藏法破坏了海鲜的细胞组织并使蛋白质变化,肉质硬化,而且解冻过程使海鲜味急速下降;而盐渍法则使盐味进入海鲜体内,破坏了天然风味。过去出现的保鲜剂如五倍子酸、抗坏血酸等,都无法满足保鲜的要求。采用脱乙酰率70%的壳聚糖和抗坏血酸,按比例0.7:2(重量比)制成新型保鲜剂效果极佳。

#### 3.5.2 水果、蔬菜、插花等保鲜剂

壳聚糖在氢氧化钠存在下与卤乙酸反应,就可制成羧甲基壳聚糖CMCt。将CMCt溶于水,配制成0.7%~2%的水溶液,喷涂在水果表面,干燥后就可在水果表面形成一层聚合物保护膜。由于这层CMCt膜紧贴水果表面,并对气体的透过有选择性,能把二氧化碳留在膜内,将氧阻隔在膜外。这样就有效地减缓了水果的新陈代谢,使其处于休眠状态,从而达到使水果长期(一般为9个月)保鲜的目的。用CMCt保鲜水果,可以克服冷藏保鲜必须低温、成本高、出库后马上成熟的缺点。CMCt无毒,并有杀菌作用,食用时可用温水洗掉或削皮。CMCt不仅能保鲜苹果、梨、桃及草莓等水果,而且还可用于辣椒、番茄、南瓜等蔬菜的保鲜。

#### 3.5.3 肉类防腐剂

肉类食品中存在少量铁离子,这种铁离子能活化空气中的氧,产生氧自由基,而氧自由基又能与不饱和脂肪酸中的双键发生反应,使双键氧化和破裂,导致肉类变质腐败。在肉类食品中加入少量的CMCt后,肉中的铁离子能与CMCt作用,生成螯合物,活性降低,从而减缓肉类的变质和腐败。用CMCt进行肉类防腐时,可将CMCt溶液注射到待屠宰的动物体内,或将CMCt溶液与切碎的肉混拌即可。此外,CMCt还可用于鱼类、禽类食品的保鲜防腐。

(23篇参考文献略)

(责任编辑:张 瑛)